

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-197407

⑬ Int. Cl.⁸

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)7月17日

B 01 D 36/00

6953-4D

C 08 G 37/02

D

6953-4D

C 08 G 65/30

NQG

9167-4J

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑮ 発明の名称 ポリエーテル類の精製法

⑯ 特 願 平2-325617

⑰ 出 願 平2(1990)11月29日

⑱ 発 明 者 武 安 弘 光 東京都杉並区西荻南4-32-6

⑲ 発 明 者 杉 本 幸 夫 神奈川県横浜市鶴見区東寺尾東台19-27

⑳ 出 願 人 旭 硝 子 株 式 会 社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

㉑ 代 理 人 弁 理 士 内 田 明 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

ポリエーテル類の精製法

2. 特許請求の範囲

1. 触媒の存在下にモノエポキサイドを開環重合させて得られる高粘度のポリエーテル類の触媒を含む粗製物から触媒を除去する方法において、粗製物に平均粒径100 μ m以上のケイ酸マグネシウムからなる吸着剤を添加して吸着処理を行ない、次いで平均粒径100 μ m以上のケイソウ土からなる濾過助剤をプレコートしたフィルターで濾過することを特徴とするポリエーテル類の精製法。

2. 触媒が複合金属シアン化物錯体触媒であり、この触媒を失活させた後吸着剤を添加して濾過を行ない、特許請求の範囲第1項記載の精製法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、触媒を含む高粘度のポリエーテル類から触媒を除去する精製方法に関するものである。

〔従来の技術〕

イニシエーターにアルキレンオキシサイドなどのモノエポキサイドを開環反応させて得られるポリエーテル類はポリウレタンなどの合成樹脂の原料、界面活性剤、潤滑剤、その他の用途に広く用いられている。イニシエーターは A(H)。 (A: 水酸基含有化合物の水酸基の水素原子を除いた残基、n: 1以上の整数) で表わされる水酸基含有化合物である。イニシエーターとしては、例えば1価アルコール、多価アルコール、1価フェノール、多価フェノールなどがある。また、ヒドロキシアルキルアミノ基を有する化合物(アルカノールアミン類やアミン類-アルキレンオキシサイド付加物など)もイニシエーターとして用いられる。さらに上記イニシエーターにモノエポキサイドを反応させて得られるポリエーテル類もまたイニシエーターとし

て用いられる。

ポリエーテル類は上記イニシエーターにモノエポキシサイドを多数開環付加反応させて得られる下記のような化合物である。



-(R-O)-:モノエポキシサイドの開環反応した単位

m:整数

通常、ポリエーテル類を製造する方法としてアルカリ触媒存在下にモノエポキシサイドを反応させる方法が広く用いられている。アルカリ触媒としては水酸化カリウムや水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属化合物が使用されていた。しかしアルカリ触媒を使用して得られるポリエーテル類は、次のような問題点があった。すなわちモノエポキシサイド、特にプロピレンオキシサイドの異性化により生成した不飽和モノオールが開始剤となり、これにモノエポキシサイドが開環付加した不飽和ポリエーテルモノオール（以下、これも不飽和モノオールという）が生成す

ウレタン形成反応において異常な副反応を起こしやすい。アルカリ触媒の除去は通常酸などの中和剤を添加し触媒と反応させて不溶性の塩として析出させるか吸着剤を添加してこれに触媒を吸着させ、これら塩や触媒吸着吸着剤を濾過によりポリエーテル類から分離する精製法が行われている。また、中和を行なった際、過剰の酸をアルカリ吸着剤で処理した後濾過を行なうこともある。複合金属シアン化物錯体触媒の場合は、塩基性物質で触媒を失活化した後吸着剤やイオン交換樹脂などで処理して触媒成分を除去することが知られている。また、必要な場合、複合金属シアン化物錯体触媒をアルカリで失活化すると同時に触媒をアルカリ触媒に変換し、モノエポキシサイド、特にエチレンオキシサイド、を反応させ、その後上記のような方法で処理することも知られている。

中和塩や吸着剤をポリエーテル類から分離する方法は、濾過方法が殆ど唯一の方法である。しかし、ポリエーテル類の粘度が高くなるにつ

る。ポリエーテル類の分子量が高くなるにつれて異性化の割合は増え、この傾向は、分子量6500以上（3官能の場合）で顕著になるためモノエポキシサイドにプロピレンオキシサイドを用いた場合、分子量6500以上のポリエーテル類の合成は事実上不可能であった。

一方、触媒として複合金属シアン化物錯体を用いてポリエーテル類を製造することは知られている（US 3278457, US 3278458, US 3278459, US 3427256, US 3427334, US 3427335）。この触媒は上記不飽和モノオールの生成が少なく、また極めて高分子量のポリエーテル類を製造することも可能である。

[発明の解決しようとする課題]

前記のようなアルカリ触媒や複合金属シアン化物錯体触媒などを用いてポリエーテル類を製造する場合、通常製造されたポリエーテル類中の触媒を除去する精製が必要である。たとえばポリエーテル類をポリウレタン樹脂の原料に用いる場合、上記のような触媒が存在するとポリ

れて濾過は困難となる。ポリエーテル類の粘度は、通常その分子量が大きくなるほど高くなる。また、糖類などの多官能かつ固体の開始剤に少量のアルキレンオキシサイドを反応させて得られる高水酸基価高水酸基数のポリエーテルポリオール（硬質ポリウレタンフォームの原料となるもの）なども高粘度である。従来これらの高粘度ポリエーテル類の濾過は加熱状態で濾過する方法や溶剤で希釈して濾過する方法が行われていた。しかし、溶剤希釈法は濾過後の溶剤除去が繁雑である。

前記のように特に高分子量のポリエーテル類を製造する場合、加熱状態で濾過を行なうにはなお困難な場合が少なくない。あまり高温下ではポリエーテル類の変質や分解の恐れがあり、通常は160℃以下で濾過を行なう必要がある。

また、一方前記中和塩や吸着剤は微細なものであることが多く、濾過が困難となりやすい。特に、複合金属シアン化物錯体触媒はアルカリによる失活操作で不溶性の水酸化物と錯塩とな

りそれらがポリエーテル類中で超微粒子となって分散するため濾過の際濾布の目詰まりを起し易く濾過を著しく妨げる。また通常使用される合成ケイ酸マグネシウム等の吸着剤を用いても必要な吸着剤の量が多量となり濾過効率も著しく低下する。従って、特に高粘度のポリエーテル類の濾過にはそれに適した新たな濾過方法の開発が望まれる。

[課題を解決するための手段]

本発明は、前述の課題を解決すべくなされた下記の発明を提供するものである。

触媒の存在下にモノエポキシサイドを開環重合させて得られる高粘度のポリエーテル類の触媒を含む粗製物から触媒を除去する方法において、粗製物に平均粒径 $100\mu\text{m}$ 以上のケイ酸マグネシウムからなる吸着剤を添加して吸着処理を行ない、次いで平均粒径 $100\mu\text{m}$ 以上のケイソウ土からなる濾過助剤をプレコートしたフィルターで濾過することを特徴とするポリエーテル類の精製法。

場合には予め粗製物中の触媒を酸で中和し中和塩を析出させておくことが好ましい。酸としては塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸、カルボン酸等の有機酸、これら酸の酸性塩、炭酸ガスなどがある。前記のように複金属シアニ化物錯体触媒を用いた場合、水酸化カリウム等のアルカリを添加してその触媒を失活させると同時に触媒をアルカリ触媒に変換し、さらにエチレンオキシサイドなどを反応させ、その後に失活した複金属シアニ化物錯体成分とアルカリ触媒成分とをこのような方法で前処理しておくことも出来る。吸着剤による吸着処理では、吸着剤を添加して $80\sim 150^\circ\text{C}$ で $0.5\sim 3.0$ 時間攪拌し、その後水分を除去するために $10\sim 50^\circ\text{C}$ で $0.5\sim 3.0$ 時間脱水を行なうことが好ましい。吸着剤の添加量は、存在する触媒、その中和物、未反応の酸、などの量で変わるものであるが、通常はポリエーテル類に対して $1\sim 10$ 重量%が適当である。

本願発明においては、吸着剤として平均粒径

本発明は、濾過時の温度下で粘度が80センチポイズ (cps) 以上のポリエーテル類を精製する場合に適用されることが好ましい。特に、 100°C における粘度が 100 cps 以上であり、かつ 100°C 以上の温度で濾過を行なう場合に適用される。さらには、 100°C 以上の温度で濾過を行ないかつその温度下の粘度が 100 cps 以上であるポリエーテル類を精製する場合に適用されることが好ましい。このようなポリエーテル類の常温下での粘度は、通常 2000 cps 以上、特に 3000 cps 以上である。本発明の方法によれば、濾過温度下での粘度が 1000 cps であっても濾過が可能である。

本願発明発明においては粗製物を吸着剤で処理する前に、触媒を失活させておくことが好ましい。例えば、複金属シアニ化物錯体触媒を用いた場合、粗製物に水酸化ナトリウム等のアルカリを添加して複金属シアニ化物錯体を分解して失活させる。アルカリ触媒の場合も水を添加しておくことが出来る。また、アルカリ触媒の

$100\mu\text{m}$ 以上のケイ酸マグネシウムを使用する。ただし、粒径が余りに大きすぎると吸着効率が低下するので上限は $500\mu\text{m}$ 程度が好ましい。特に、平均粒径 $150\sim 300\mu\text{m}$ のケイ酸マグネシウムが好ましい。ケイ酸マグネシウムとしては合成のものが通常使用されるが、天然のものでも良い。

本願発明における濾過助剤としては、平均粒径 $100\mu\text{m}$ 以上のケイソウ土が用いられる。このケイソウ土の粒径は用いたケイ酸マグネシウムの粒径と同程度かそれよりも小さいことが好ましい。特に、平均粒径 $100\sim 200\mu\text{m}$ のケイソウ土が好ましい。

これら平均粒径 $100\mu\text{m}$ 以上のケイ酸マグネシウムと平均粒径 $100\mu\text{m}$ 以上のケイソウ土としては市販のものを使用出来る。例えば、商品名 "Kw-500SN"、"Kw-630SN" (以上、協和化学工業 (株) 製)、"AD600NS"、"AD600G"、"AD500NS" (以上、富田製薬 (株) 製) などの合成ケイ酸マグネシウム、商品名 "ラジオリ

イト#3000”(昭和化学工業()製)などのケイソウ土が使用出来る。

濾過助剤をプレコートしたフィルターは、上記濾過助剤を液体担体に分散し、これをフィルターに通してフィルター上にコートすることによって行なうことが通例である。液体担体は特に限定されるものではないが、本発明におけるポリエーテル類であっても良い。ケイ酸マグネシウムを添加して吸着処理を行なった後のポリエーテル類であっても良い。このプレコート処理に使用したポリエーテル類は回収して本発明の方法に適用して精製することが好ましい。

濾過は種々の濾過器を用いて行なうことができる。フィルターとしては、例えば濾紙、金属製フィルター、布製フィルターなどを使用することができる。通常は加圧式濾過器を使用し、加熱加圧下に濾過を行なう。

本発明におけるポリエーテル類は、前記のように触媒の存在下にイニシエーターにモノエポキシサイドを多数反応させてえられる化合物であ

るモノエポキシサイドを反応させて得られる目的物よりも低分子量のポリエーテル類がある。また、ビスフェノールA、レゾール、ノボラックなどのフェノール性水酸基やメチロール基を有する化合物、エタノールアミン、ジエタノールアミンなどの水酸基と他の活性水素を有する化合物、およびこれらにアルキレンオキシサイドなどのモノエポキシサイドを反応させて得られる目的物よりも低分子量のポリエーテル類がある。さらに、窒素原子に結合した水素原子を少なくとも2個有するモノアミンやポリアミンにアルキレンオキシサイドなどのモノエポキシサイドを反応させて得られる目的物よりも低分子量のポリエーテル類がある。その他、リン酸やその誘導体、その他のポリヒドロキシ化合物も使用できる。これらポリヒドロキシ化合物は2種以上を併用することもある。

本発明は、また、1個のイニシエーターにモノエポキシサイドを開環反応させてポリエーテルモノオールを製造する方法にも適用できる。1

る。特に好ましくはポリオキシアルキレンポリオールである。ポリオキシアルキレンポリオールは少なくとも2個の水酸基を有するイニシエーターにアルキレンオキシサイドなどのモノエポキシサイドを順次開環付加反応させたものである。ポリエーテル類は、分子量が約5000以上、特に約8000以上の高粘度のものである。特に、複金属シアン化物錯体触媒を用いて得られる分子量8000~50000のポリオキシアルキレンポリオールである。

イニシエーターとしては特に2~8個の水酸基を有するポリヒドロキシ化合物が好ましい。ポリヒドロキシ化合物としては、たとえばエチレングリコール、プロピレングリコールなどの2価アルコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオールなどの3価アルコール、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、デキストロース、ソルビトール、シュクロースなどの4価以上のアルコール、およびこれらのアルコールにアルキレンオキシサイドなど

価のイニシエーターとしては、たとえばメタノール、エタノール、ブタノール、ヘキサノール、その他のモノオール、フェノール、アルキル置換フェノールなどのフェノール誘導体、およびこれらにアルキレンオキシサイドなどのモノエポキシサイドを反応させて得られる目的物よりも低分子量のポリエーテル類がある。さらに、窒素原子に結合した水素原子を1個有するモノアミンやポリアミンにアルキレンオキシサイドなどのモノエポキシサイドを反応させて得られる目的物よりも低分子量のポリエーテル類がある。

本発明におけるモノエポキシサイドは、炭素数2以上のモノエポキシサイドであり、特に炭素数2以上のアルキレンオキシサイドが好ましい。さらに好ましくは、プロピレンオキシサイド、1,2-ブチレンオキシサイド、2,3-ブチレンオキシサイド、エピクロロヒドリン、エチレンオキシサイドなどの炭素数2~4のアルキレンオキシサイドが好ましく、最も好ましくはプロピレンオキシサイドである。それら単独あるいはそれらの2種

以上またはそれらとステレンオキサイド、グリシジルエーテル、グリシジルエステルなどの他のモノエポキシサイドを併用して使用することができる。2種以上のアルキレンオキサイドの使用あるいはアルキレンオキサイドと他のモノエポキシサイドの使用の場合は、それらを混合して付加しあるいは順次付加し、ランダム重合鎖やブロック重合鎖を形成することができる。

本発明における複金属シアニ化物錯体触媒は前記公知例に示されているように下記一般式(1)の構造を有すると考えられる。



ただし、MはZn(II)、Fe(II)、Fe(III)、Co(II)、Ni(II)、Al(III)、Sr(II)、Mn(II)、Cr(III)、Cu(II)、Sn(II)、Pb(II)、Mo(IV)、Mo(VI)、W(IV)、などW(VI)であり、M'はFe(II)、Fe(III)、Co(II)、Co(III)、Cr(II)、Cr(III)、Mn(II)、Mn(III)、Ni(II)、V(IV)、V(V)などであり、Rは有機配位子であり、a、b、xおよびyは、金属の原子価と配位数によ

り変わる正の整数であり、cおよびdは金属の配位数により変わる正の数である。

一般式(1)におけるMはZn(II)が好ましくM'はFe(II)、Fe(III)、Co(II)、Co(III)などが好ましい。有機配位子としては、たとえばケトン、エーテル、アルデヒド、エステル、アルコール、アミド、ニトリル、スルフィドなどがある。好ましくは、エーテル、エステル、アルコール、アミドなどであり、具体的には例えば、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、セーブタノール、N,N-ジメチルアセトアミドなどがある。

本発明により得られるポリエーテルポリオールは、それ単独であるいは他のポリオール類と併用して用いられるポリウレタン原料用のポリオールとして最も有用である。また、本発明により得られるポリエーテルポリ(あるいはモノ)オールは、ポリウレタン以外の合成樹脂の原料や添加剤の用途にも用いられる。さらに、

潤滑油、絶縁油、作動油、その他の油として、あるいはその原料として用いることができる。さらに、本発明により得られたポリエーテル類はアルキルエーテル化合物やアシル化合物などの他の化合物に変換して種々の用途に使用しうる。

以下に本発明を実施例および比較例により具体的に説明するが、本発明は、これら実施例にのみ限定されるものではない。

【実施例】

触媒を用いてポリオキシプロピレンポリオールを合成し、この粗製物を前処理した。得られたポリオールA～Cを下記に示す。後述実施例および比較例はこのポリオールを用いて行なった。

ポリオールA：亜鉛ヘキサシアノコバルテート錯体を触媒に用いて合成した分子量10000、25℃の粘度3000cpsのポリオキシプロピレントリオールに0.2wt%となる量の水酸化ナトリウムを添加して触媒を失活して得られた、触媒分解物(Zn 50ppm, Co 27ppm)とNaOH 0.2

wt%を含む未精製ポリオキシプロピレントリオール。

ポリオールB：亜鉛ヘキサシアノ鉄錯体を触媒に用いて合成した分子量19000、25℃の粘度25000cpsのポリオキシプロピレンジオールに0.2wt%となる量の水酸化ナトリウムを添加して触媒を失活して得られた、触媒分解物(Zn 70ppm, Fe 40ppm)とNaOH 0.2wt%を含む未精製ポリオキシプロピレンジオール。

ポリオールC：水酸化ナトリウムを触媒に用いてシロキサンにプロピレンオキサイドを反応させて得られた、分子量540、25℃の粘度31000cps、残留NaOH 0.2wt%の未精製ポリオール。

実施例1

ポリオールAに平均粒径240μmの合成ケイ酸マグネシウム(商品名“Kw-500SN”、協和化学工業(株)製)4重量%となる量添加し、120℃、3時間加熱攪拌し、その後同温度20トールで2時間減圧脱気した。平均粒径120μmのケイソウ土(商品名“ラジオリイト83000”、

昭和化学工業 (株) 製) を厚さ 5 mm にプレコートした No. 5C 濾紙を用いた加圧式濾過器で上記処理を行なったポリオール A を 100 °C で濾過した (なお、100 °C におけるポリオール A の粘度は 200 cps であった)。

その結果、得られた精製ポリオール A は透明であり、濾過速度は $700 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{Hr}$ 、収率は 99 %、C P R は 3.5、残留 Zn は 5 ppm、残留 Co は 2 ppm、残留 Na は 3 ppm であった。

比較例 1

ポリオール A に平均粒径 $55 \mu\text{m}$ 以下の合成ケイ酸マグネシウム (商品名 "Kw-600S"、昭和化学工業 (株) 製) 4 重量 % となる量添加し、実施例 1 と同一条件で吸着処理を行なった。その後、平均粒径 $14 \mu\text{m}$ のケイソウ土 (商品名 "ラジオライト #600"、昭和化学工業 (株) 製) を用いる以外は実施例 1 と同一条件で濾過を行なった。

その結果、得られた精製ポリオール A は透明であり、濾過速度は $120 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{Hr}$ 、収率は 70

イ酸マグネシウム (商品名 "Kw-1000"、昭和化学工業 (株) 製) 4 重量 % となる量添加し、実施例 2 と同一条件で吸着処理を行なった。その後、平均粒径 $11 \mu\text{m}$ のケイソウ土 (商品名 "トブコ #31"、昭和化学工業 (株) 製) を用いる以外は実施例 1 と同一条件で濾過を行なった。

その結果、得られた精製ポリオール A は透明であり、濾過速度は $30 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{Hr}$ 、収率は 20 %、C P R は 5.3、残留 Zn は 20 ppm、残留 Fe は 11 ppm、残留 Na は 20 ppm であった。

実施例 3

ポリオール C に平均粒径 $180 \mu\text{m}$ の合成ケイ酸マグネシウム (商品名 "Kw-630SN"、昭和化学工業 (株) 製) 2 重量 % となる量添加し、120 °C、2 時間加熱攪拌し、その後同温度 15 トールで 2 時間減圧脱気した。平均粒径 $120 \mu\text{m}$ のケイソウ土 (商品名 "ラジオライト #3000"、昭和化学工業 (株) 製) を厚さ 5 mm にプレコートした No. 5C 濾紙を用いた加圧式濾過器で上記

%、C P R は 3.3、残留 Zn は 15 ppm、残留 Co は 8 ppm、残留 Na は 5 ppm であった。

実施例 2

ポリオール B に平均粒径 $240 \mu\text{m}$ の合成ケイ酸マグネシウム (商品名 "Kw-500SN"、昭和化学工業 (株) 製) 4 重量 % となる量添加し、120 °C、4 時間加熱攪拌し、その後同温度 15 トールで 2 時間減圧脱気した。平均粒径 $120 \mu\text{m}$ のケイソウ土 (商品名 "ラジオライト #3000"、昭和化学工業 (株) 製) を厚さ 4 mm にプレコートした No. 5C 濾紙を用いた加圧式濾過器で上記処理を行なったポリオール A を 125 °C で濾過した (なお、125 °C におけるポリオール B の粘度は 1000 cps であった)。

その結果、得られた精製ポリオール B は透明であり、濾過速度は $210 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{Hr}$ 、収率は 95 %、C P R は 5.1、残留 Zn は 6 ppm、残留 Fe は 3 ppm、残留 Na は 7 ppm であった。

比較例 2

ポリオール B に平均粒径 $65 \mu\text{m}$ 以下の合成ケイ酸マグネシウム (商品名 "Kw-600S"、昭和化学工業 (株) 製) 2 重量 % となる量添加し、実施例 1 と同一条件で吸着処理を行なった。その後、平均粒径 $14 \mu\text{m}$ のケイソウ土 (商品名 "ラジオライト #600"、昭和化学工業 (株) 製) を用いる以外は実施例 1 と同一条件で濾過を行なった。

その結果、得られた精製ポリオール A は透明であり、濾過速度は $1100 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{Hr}$ 、収率は 99 %、C P R は 12 であった。

比較例 3

ポリオール C に平均粒径 $55 \mu\text{m}$ 以下の合成ケイ酸マグネシウム (商品名 "Kw-600S"、昭和化学工業 (株) 製) 2 重量 % となる量添加し、実施例 1 と同一条件で吸着処理を行なった。その後、平均粒径 $14 \mu\text{m}$ のケイソウ土 (商品名 "ラジオライト #600"、昭和化学工業 (株) 製) を用いる以外は実施例 3 と同一条件で濾過を行なった。

その結果、得られた精製ポリオール C は透明であり、濾過速度は $500 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{Hr}$ 、収率は 80 %、C P R は 13 であった。

【発明の効果】

本発明により、アルカリ触媒や複合金属シア

ン化物錯体触媒を使用して製造した高粘度のポリエーテル類を濾過により精製する際、濾過を効率よく行なうことができる。特に、複合金属シアン化物錯体触媒を使用して製造した極めて高分子量のポリエーテル類（それは極めて高粘度である）の触媒成分を十分にかつ効率よく除去しすることができるものである。

代理人	内	田	明
代理人	萩	原	一
代理人	安	西	三
		亮	
		篤	